第 28 卷 第 2 期
2016年 3 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.2
Mar. 2016

Ni对耐候钢在模拟海洋大气环境下耐蚀性的影响

刘 芮[1,2] 陈小平[2] 王向东[2] 史庆南[1] 米丰毅[2] 李 勇[1,2]

1. 昆明理工大学材料科学与工程学院 昆明 650093;
2. 钢铁研究总院工程用钢研究所 北京 100081

摘要:通过周期浸润加速腐蚀实验,研究了不同Ni含量的耐候钢在模拟海洋大气环境下的腐蚀规律。采用失重法评价耐候钢的耐蚀性,并利用扫描电镜 (SEM)、X射线衍射(XRD) 和电化学方法对耐候钢表面生成的锈层进行了分析。结果表明,随着Ni含量的增加实验钢的耐蚀性逐渐增加,当Ni含量超过3%(质量分数) 其耐蚀性较对比钢提高了两倍;Ni的存在能够提高实验钢的自腐蚀电位,并促进保护性腐蚀产物α-FeOOH的形成;电化学阻抗测试结果表明,实验钢中Ni含量越多,实验钢的电阻越大,锈层的保护性越好。

关键词:海洋大气腐蚀 耐候钢 Ni 锈层

中图分类号:TG174.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2016)02-0122-07

Effect of Nickel on Corrosion Resistance of Weathering Steels in a Simulated Marine Atmosphere Environment

LIU Rui[1,2], CHEN Xiaoping[2], WANG Xiangdong[2], SHI Qingnan[1], MI Fengyi[2], LI Yong[1,2]

1. College of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Division of Engineering Steel, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China

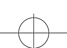
Abstract: Corrosion behavior of weathering steels with different nickel content was studied by wet/dry cyclic test. The mass loss method was used to evaluate the weatherability of weathering steel, while the rust layers formed on weathering steel were characterized by using SEM, XRD and electrochemical measurements. The result indicates that the higher Ni content, the better corrosion resistance the steel is. The corrosion resistance of the steels with Ni content above 3%(mass fraction) are about twice of the counterpart steel without Ni. The addition of Ni enhances the free corrosion potential of the steel and promotes the formation of α-FeOOH, so as to improve the protectiveness of the formed rust. The EIS results indicate that with the increasing Ni content of the steels, the impedance of the rust layer becomes bigger.

Key words: marine atmosphere corrosion, weathering steel, nickel, rust layer

1 前言

大气腐蚀是一种常见的金属材料腐蚀类型,存在于国民经济以及国防建设的各个领域[1]。据调查统计,每年由其造成的损失占到我国总腐蚀经济损失一半以上[2]。针对此,各国研究人员通过加入Cu,Cr,Ni和Si等合金元素,促使钢的表面形成致密的、粘附性强的稳定保护膜,从而减缓钢的腐蚀[3],开发出一系列具有优良耐大气腐蚀性能的耐候钢。目前耐候钢多在乡村大气、工业大气和海洋大气这3种

定稿日期:2015-04-03
基金项目:国家重点基础研究发展规划项目 (2014CB643300)资助
作者简介:刘芮,女,1990年生,硕士生
通讯作者:史庆南,E-mail:shikust@vip.163.com,研究方向为材料成形工艺及理论
DOI:10.11903/1002.6495.2015.089



典型的大气腐蚀环境中使用[4]。其中海洋大气相对来说更加复杂、恶劣，且含有较高的氯离子浓度，氯离子能够溶解在钢表面形成液膜,从而增强溶液的导电性进而破坏钝化膜[5]，因此海洋大气环境下耐候钢并未比碳钢表现出更优良的耐蚀性能[6]。

Ni加入能提高耐候钢在海洋大气环境下的耐蚀性[3]。研究表明，耐候钢中Ni含量在4%左右时，能显著提高耐候钢在海滨大气环境下的耐蚀性[7]。日本开发的无Cr含3%Ni-0.4%Cu钢用于海滨大桥在日本君津市距离海岸线10 m的地方暴晒10 a后仍能得到良好的使用[8]。这是由于Ni富集在稳定锈层中从而有效抑制了Cl^-的侵入，此外Ni还促进了保护性锈层的生成，从而降低钢的腐蚀速率[9]。Diza等[10]利用一种传统耐候钢和3种分别添加1%、2%、3%的Ni的耐候钢在两个中等氯离子侵蚀的海洋大气环境中 (30和75 mg $Cl^-/(m^2·d)$) 暴晒1 a。结果表明由于Ni的存在，含Ni耐候钢在海洋大气环境中暴晒一年后表现出更好的耐腐蚀性能。而且，Ni含量越高耐蚀性越好。目前国内对于Ni对耐蚀性影响的研究较少，缺少对高Ni含量耐候钢的研究。因此本文主要在实验室条件下探究不同Ni含量 (1%~5%，质量分数) 对耐候钢在模拟海洋大气环境下耐蚀性的影响，并阐明了Ni对耐蚀性的作用机理。

2 实验方法

实验所用材料为5种不同Ni含量的热轧耐候钢板，其Ni含量从1%依次递增至5%，并用武汉钢铁公司所生产的传统耐候钢Q450NR1作为对比钢。6种实验钢的化学成分如表1所示。

实验用料经剪切、刨磨后，加工成表面精度R_a＝0.7 μm，尺寸为60 mm×40 mm×5 mm的长方形试样。后经打孔，采用除油剂清洗，无水乙醇脱水，丙酮除油，称重并记录试样原始重量，精确到0.001 g，每组取3个平行试样。实验结束选用500 mL HCl+500 mL蒸馏水＋10 g六次甲基四胺＋3 g苯并三氮唑的酸洗溶液进行除锈，再用蒸馏水冲洗干净后马上吹干，称重并记录腐蚀后重量，精确到1 mg。对于金属表面上的腐蚀产物较容易除净且不会因为清除腐蚀产物而损坏金属基体时，常用失重法。腐蚀率按TB/T 2375-93规定公式计算。

周浸腐蚀实验使用Fl-65型干湿周期浸润腐蚀实验机，为保证各试样的腐蚀一致性，实验机采用轮浸方式。实验条件：浸泡溶液为2%NaCl溶液，以模拟海洋环境。水箱温度设为 (45±2) ℃，箱内相对湿度达到60%~80%，每个干湿周期持续 (60±2) min，试样在溶液中浸润 (12±1.5) min，剩余时间为干燥时间，干燥过程中试样表面最高温度为 (70±5) ℃。

采用HITACHI—S-4300型扫描电镜 (SEM) 对周浸试样锈层截面进行观察。并采用PHILIPS公司APD-10型全自动X射线衍射仪 (XRD) 进行锈层物相分析。设置实验参数为：Co $K_α$靶、管压为35 kV、管流为30 mA，使用石墨晶体单色器，狭缝2°×0.2 mm，步进扫描。扫描角度从10°到115°，步长为0.02°，积分时间0.4 s。

实验装置使用经典的三电极体系，选用光亮的Pt电极作为辅助电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，工作电极需暴露的工作面为10 mm×10 mm，其余部分用环氧树脂封装，经打磨抛光后进行电化学测量。使用美国普林斯顿公司的273A电化学工作站对实验材料的带锈试样在0.5 mol/L的NaCl溶液中以0.032 mV/s的扫描速率进行动电位极化曲线测试。在同样的溶液中设定电化学阻抗谱测试 (EIS) 的扫描的频率范围从10^5~10^{-2} Hz，扰动电位信号的振幅为10 mV，每个数量级测量6个数据点，测试数据采用ZsimpWin软件拟合。

3 结果与讨论

3.1 实验钢的腐蚀速率

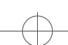
对周期浸泡实验原始数据进行处理，得到6种实验钢试样经实验室周期浸泡加速腐蚀24，48，72

表1 6种实验钢的成分

Table 1 Chemical compositions of test materials

(mass fraction / %)

Material	C	S	P	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Fe
0# (Q450NR1)	0.075	0.0068	0.012	0.80	0.39	0.50	0.19	0.24	Bal.
1#	0.069	0.0044	0.0049	0.88	0.39	0.54	0.95	0.27	Bal.
2#	0.068	0.0057	0.0057	0.86	0.35	0.50	1.90	0.26	Bal.
3#	0.081	0.0058	0.0061	0.89	0.40	0.50	2.93	0.27	Bal.
4#	0.077	0.0056	0.0059	0.91	0.41	0.51	4.01	0.27	Bal.
5#	0.075	0.0053	0.0053	0.89	0.41	0.50	4.87	0.26	Bal.



和96 h后的腐蚀率如图1所示。从图1可以看出，随着Ni含量的增加，钢的腐蚀速率呈逐渐减小的趋势，对比钢的腐蚀速率在前期要低于1#和2#钢，但是后期腐蚀速率增加较快。这是由于对比钢中的P的含量要高于其它实验钢，P在腐蚀初期能够提高材料的耐大气腐蚀性能，偏聚在材料表面的P原子在水和氧的作用下水解能够生成一种高致密性的磷酸盐，覆盖在基体表面的空洞和裂纹处，从而阻碍了水和氧的通过，但随着锈层的增厚，这种影响逐渐减弱[11]。3#钢的腐蚀速率相对于2#钢有较大幅度的减小，进一步提高钢中的Ni含量到4%和5%，4#钢和5#钢的腐蚀速率进一步减小但降幅较小。

为了更方便地把实验钢与传统耐候钢0#的耐腐蚀性进行比较，定义相对耐蚀率为0#钢的腐蚀率与某种实验钢的腐蚀率的比值。

表2列出了周浸96 h后5种实验钢相对于对比

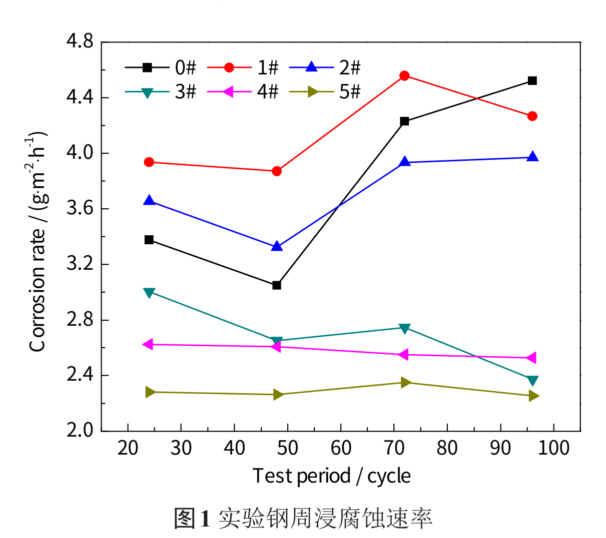


图1 实验钢周浸腐蚀速率

Fig.1 Corrosion rate of tested steels wet/dry cycles

钢的相对腐蚀率。从表2可以看出周浸96 h后，与对比钢相比，1#和2#钢腐蚀速率分别减少6%和12%左右，3#钢的腐蚀率相对于0#钢降低了近48%，且与4#钢和5#钢的降幅相差不大。

3.2 锈层形貌及物相分析

3.2.1 *锈层形貌* 利用SEM观察实验钢周浸72 h后的锈层截面形貌，结果见图2。从图2可见，6种钢都有明显的内外锈层，外锈层较为疏松，内锈层较为致密。随着Ni含量的增加锈层的厚度有所减薄，且裂纹和空洞有所减少，说明Ni能够提高锈层的致密性，从而阻碍腐蚀介质向基体的扩散。

对周浸72 h后的实验钢的锈层进行微观形貌的观察 (见图3)，0#钢的锈层形貌和1#钢相差不大，可观察到毛茸状物，2#钢中毛茸状物较为明显，3#钢锈层中的毛茸状物转化成为针状物，4#钢和5#钢中锈层团簇堆积在一起，显得较为致密，为了能够看清它们锈层的具体形貌，在高倍下对锈层进行观察。可以发现两者均是由细小针状铁锈组织堆积成的团

表2 实验钢周期浸泡腐蚀实验96 h相对0#钢腐蚀率

Table 2 Corrosion rate of the tested steels relative to 0# wet/dry cycles

No.	Corrosion rate g·m^{-2}·h^{-1}	Corrosion rate relative to 0# %
0#	4.5205	100
1#	4.2651	94.35
2#	3.9705	87.83
3#	2.3722	52.48
4#	2.528	55.92

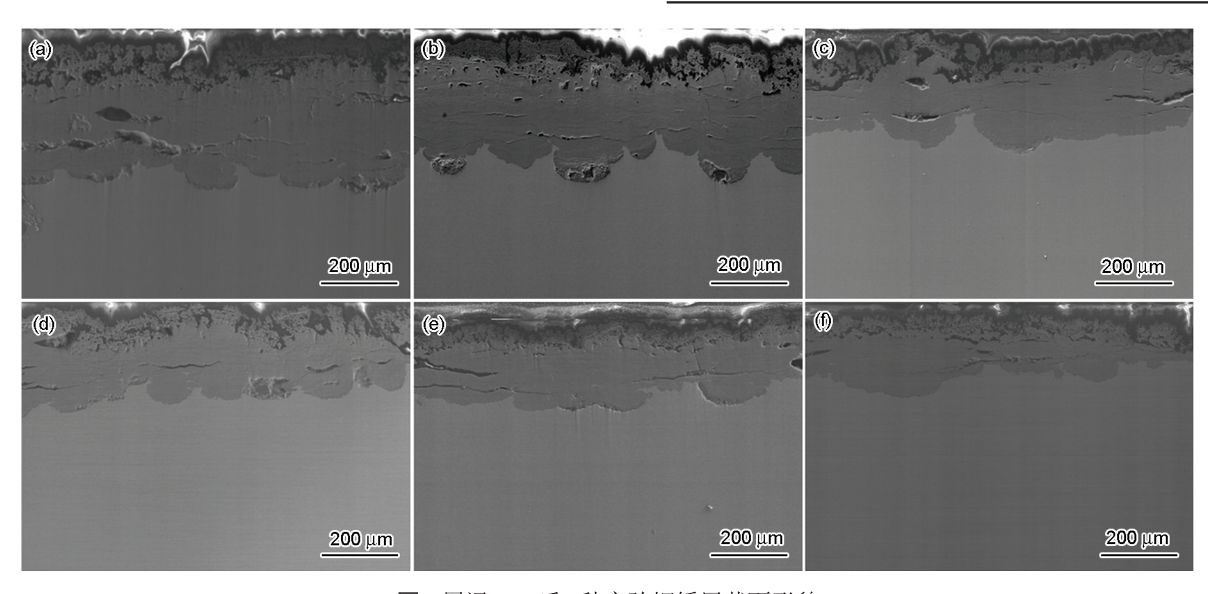


图2 周浸72 h后5种实验钢锈层截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphologies of rust layers: (a) steel 0#, (b) steel 1#, (c) steel 2#, (d) steel 3#, (e) steel 4#, (f) steel 5#

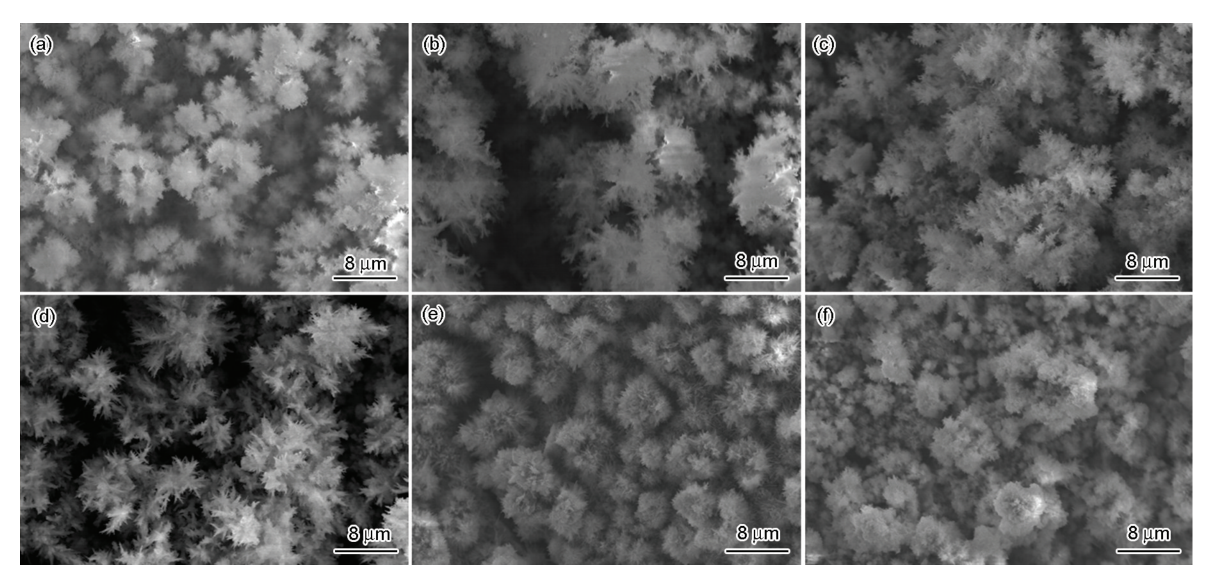


图3 周浸72 h后5种实验钢的腐蚀产物SEM像

Fig.3 SEM images of corrosion products of test steels that were subjected to a wet/dry cyclic test for 72 h: (a) steel 0#, (b) steel 1#, (c) steel 2#, (d) steel 3#, (e) steel 4#, (f) steel 5#

簇。图4为4#钢在7K倍下观察到的锈层形貌，呈较为细小的针状物 (约1~2 μm)。相比3#钢，4#钢中的针状物相互连接的更为紧凑致密。图5为5#钢放大到15 K倍后观察到其表面分布着细密的针状物 (约0.2~0.5 μm)，由此形貌可以推断出，随着Ni含量的增加，腐蚀产物逐渐变为纳米级的α-FeOOH。可见随着Ni含量的增加锈层抵御外界腐蚀介质的能力逐渐增强是由于Ni能够促进α-FeOOH的形成，并能使针状的α-FeOOH变得更细小。

3.2.2 锈层物相分析　通过对周浸72 h后的锈层进行XRD物相分析可知，锈层形成了晶态的腐蚀产物，包括磁铁矿 (Fe_3O_4)，纤铁矿 (γ-FeOOH) 和针铁矿 (α-FeOOH)。由于实验时间较短，并没有发现在较多氯离子环境下容易产生的恶化耐候性的β-FeOOH[12,13]。由XRD半定量分析结果 (图6) 可知，随着Ni含量的增加，锈层中的保护性物相α-FeOOH含量逐渐增加。可以推断由于Ni的存在促进了针铁矿 (α-FeOOH) 的形成，从而提高锈层的致密性和保护性。研究表明，在各种锈层物相中，只有Fe_3O_4为导电相，Evans提出的钢铁腐蚀模型认为，Fe_3O_4由于其导电性与纯金属相近，可以作为电化学反应的电子通路而使腐蚀反应持续进行[14]；此外，由于Fe_3O_4中存在Fe^{2+}，也使其具有一定的反应活性。因此，锈层中比例较大的Fe_3O_4不利于其基体耐蚀性的提高。而纤铁矿 (γ-FeOOH) 作为氧化剂具有一定的反应活性，容易被还原，在氯离子的环境下能够促进腐蚀的进行[15,16]，在Fe的羟基氧化物中，α-FeOOH具有最高的热力学稳定性，是耐候钢表面稳定保护性锈层的主要组成物相[15]。

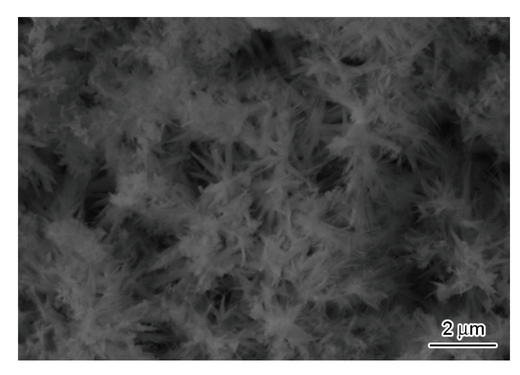


图4 4#钢腐蚀产物SEM像

Fig.4 SEM image of corrosion productions of steel 4#

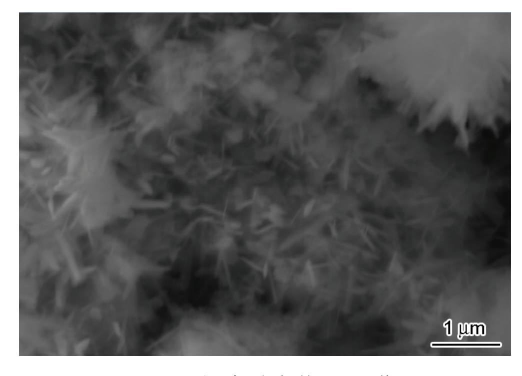


图5 5#钢腐蚀产物SEM像

Fig.5 SEM image of corrosion productions of steel 5#

Asami等[17]的研究指出，锈层的保护性可用参数α/γ^*表征，此参数越大，表明锈层的保护性越强。其中“α”指α-FeOOH含量或α-FeOOH和非晶态物质的总量 (本文以α-FeOOH含量计算)，而“γ^*”指的是锈层中γ-FeOOH和Fe_3O_4的总量。通过XRD半定量数据计算6种实验钢的α/γ^*值分别为0.217，0.276，

0.308，0.327，0.340和0.356，呈现出依次增大的趋势，锈层α/γ^*值不仅明显的反映出不同Ni含量耐候钢锈层保护性能的差异，同时还可推断Ni能加速铁锈中活性组元向稳定的α-FeOOH相转化，从而优化锈层的物相组成，改善传统耐候钢锈层的保护性能。

3.3 电化学分析

3.3.1 极化曲线分析　大气腐蚀主要起始于吸湿性沉淀物下面的钢铁表面上，此处由于吸收水分而形成电解质；锈蚀也可起始于MnS一类的表面夹杂处[18]。腐蚀电池中发生的反应为：

阴极：

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \quad (1)$$

$$Fe^{3+}(aq) + e \rightarrow Fe^{2+}(aq) \quad (2)$$

阳极：

$$Fe \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e \quad (3)$$

铁锈中：

$$2Fe^{2+}(aq) + 3H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2FeOOH + 4H^+ \quad (4)$$

由上式可知裸钢电极的阴极行为受溶解氧极限扩散控制，而在阳极极化区钢基体则发生受电荷转移控制的电化学活性溶解。图7为6种实验钢裸钢在0.05 mol/L NaCl溶液中的极化曲线，对比6种实验钢可以发现随着Ni含量的增加，实验钢的自腐蚀电位正移，说明Ni含量的增加可以减缓基体在腐蚀初期的阳极溶解，提高钢的耐腐蚀性能。对比周浸3 d后的带锈试样的极化曲线(图8)可以看出，带锈试样的自腐蚀电位相对于裸钢都有所正移，说明钢表面锈层的出现，阻碍了钢基体发生电化学阳极溶解。对于带锈试样，其阴极过程中溶解氧还原的极限扩散特征已经基本消失，而逐渐转变为以溶解氧还原和锈层还原为主的活化反应。比较六种带锈实验钢，其阳极区均出现了钝化区，说明均有稳定锈层形成，且随着Ni含量的增加，钝化区有所增大，阳极电流密度有所减小，说明随着Ni含量越多锈层对腐蚀介质的阻碍作用越大。结果与实验室实测腐蚀速率一致。

3.3.2 电化学阻抗谱分析　EIS可以在避免对锈层腐蚀体系产生较大影响的前提下，通过分析体系在稳态时对扰动信号的跟随情况，来研究带锈电极反应过程；并可以通过拟合电路定性和定量的判定锈层保护性的差异。

对周浸72 h后的试样进行电化学阻抗谱分析，得到结果如图9。带锈试样的Nyquist图显示，6种实验钢具有相似形状的曲线，反映出它们具有相同的腐蚀机理。实验钢带锈试样的Nyquist图是由位于高频区和中低频区两个容抗弧组成。6种钢在高频区呈现出扁半圆性，低频区呈延长状。这说明实验钢表面经过腐蚀被锈层覆盖，带锈试样与测试溶液之间存在两组双电层结构。其中，高频区的容抗弧反映了表面锈层与其本体溶液构成的双电层结构；而中低频区的容抗弧则表征了基体与渗入到钢

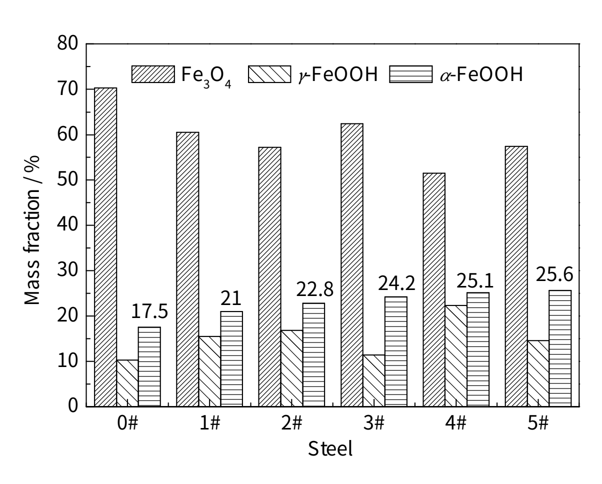


图6 XRD半定量分析结果

Fig.6 XRD semi-quantitative analysis of corrosion products formed on test steels

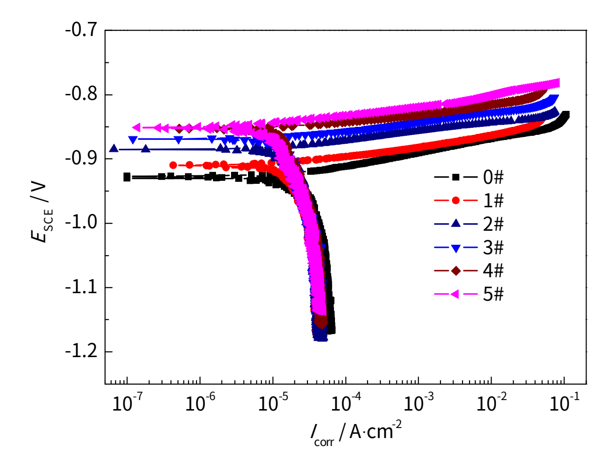


图7 实验裸钢钢极化曲线

Fig.7 Polarisation curves of the bare steel of test steels

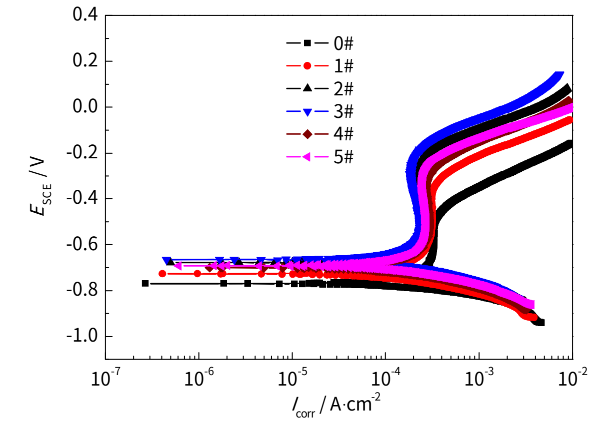
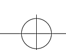


图8 实验钢周浸72 h后极化曲线

Fig.8 Polarisation curves of test steels that were subjected to a wet/dry cyclic test for 72 h



基体表面的腐蚀液构成的“基体/溶液”界面双电层的充放电行为[19]。

根据 Nyquist 图以及腐蚀电化学体系的主要特征对结果进行了等效电路 (如图 10) 拟合。由于内外锈层间没有明显的界面，而且在腐蚀发生过程中内锈层也可以转变为外锈层。所以，在拟合过程中，将两个锈层视为一个。在这种情况下，R_r和 CPE_r分别代表锈层的电阻和电容。R_{ct}代表电荷传质电阻，CPE_{dl}表示双电层电容，W用来模拟半线性扩散。

图 11 是通过对带锈试样 Nyquist 谱拟合得到的 6 种钢锈层电阻 R_r及电荷传输电阻 R_{ct}变化的曲线图。由拟合结果可知，随着钢中 Ni 含量的增加实验

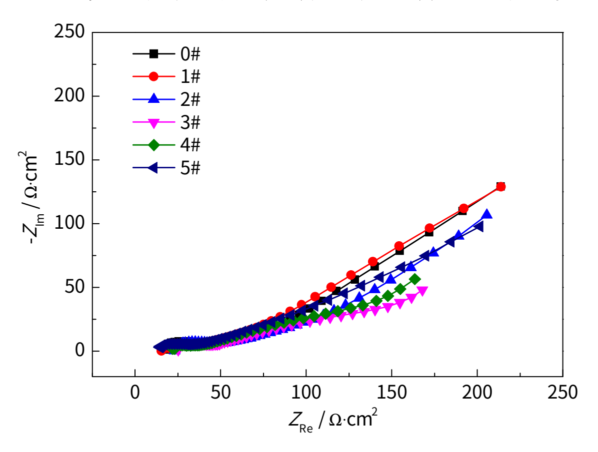


图 9 实验钢周浸 72 h 后电化学阻抗谱图

Fig.9 EIS of test steels that were subjected to a wet/dry cyclic test for 72 h

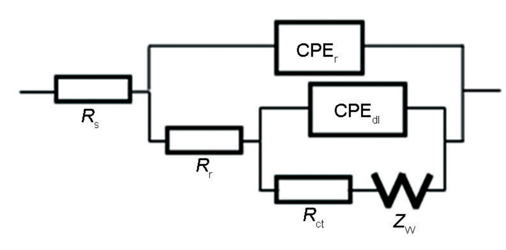


图 10 拟合电路

Fig.10 Equivalent circuit for specimens

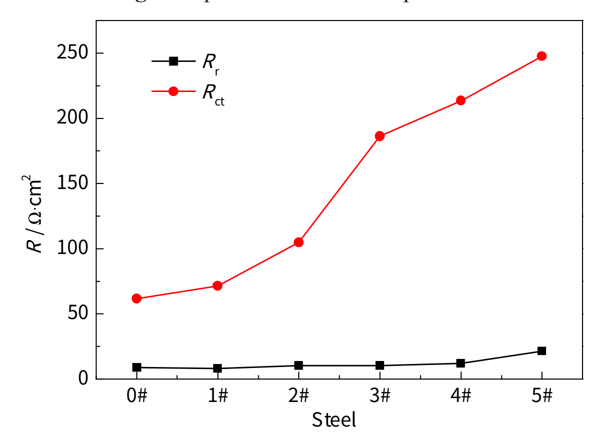


图 11 6 种实验用钢的拟合结果

Fig.11 Fitting result of the test steels

钢的 R_r及 R_{ct}均有提高，但 R_r增加幅度不大，R_{ct}增加幅度较大。由于锈层电阻及电荷传质电阻的增大，使带电粒子及腐蚀介质的传输不畅，腐蚀电化学反应难于进行。这一方面是由于 Ni 提高了锈层致密性，裸露阳极的面积相对减少，使腐蚀介质与钢基体难以接触而发生反应；另一方面，含 Ni 钢锈层中绝缘相 α-FeOOH 逐渐增加，而导电相 Fe_3O_4和纤铁矿 (γ-FeOOH) 的含量降低，使得电子在含 Ni 钢锈层中的传输受阻，从而有效抑制了钢基体进一步的阳极溶解。这与上述 XRD 结果和极化曲线结果一致。

4 结论

(1) 随着 Ni 含量的增加，实验钢的腐蚀速率呈现逐渐降低的趋势。实验钢中 Ni 含量超过 3%时耐蚀性较对比钢提高了两倍。

(2) Ni 能够能使锈层的致密性增加，实验钢的锈层都是由 Fe_3O_4，γ-FeOOH 和 α-FeOOH 组成，随着 Ni 含量的增加锈层中稳定保护性锈层物相 α-FeOOH 的含量增加且尺寸更细化。

(3) 随着 Ni 含量的增加，实验钢裸钢的自腐蚀电位上移，带锈钢出现钝化区且电流密度逐渐减小。此外，随着 Ni 含量的增加，带锈钢的电阻逐渐增大。

参考文献

[1] 曾佳俊，周学杰，吴军等. 金属材料大气腐蚀试验相关性与寿命预测研究现状 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(1): 90

[2] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1

[3] Morcillo M, Chico B, Diaz I, et al. Atmospheric corrosion data of weathering steels: A review [J]. Corros. Sci., 2013, 77: 6

[4] 申勇, 曹树彬, 申斌等. 浅析耐候钢的现状及技术发展 [J]. 冶金信息导刊, 2008, 2: 36

[5] Daw son J L, Ferreira M G. Electrochemical studies of the pitting of austenitic stainless steel [J]. Corros. Sci., 1986, 26(12): 1009

[6] Razvan A, Raman A. Morphology of rust formed on naturally weathered weathering steel in bridge Spans [J]. Prakt. Met., 1986, 23: 223

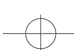
[7] Kihira H, Ito S, MizoguchiI A, et al. Creation of alloy design concept for anti air-born salinity weathering steel [J]. 環境と科学. 2000, 49: 30

[8] Zhou Y L, Chen J, Xu Y, et al. Effects of Cr, Ni, and Cu on the corrosion behavior of low carbon microalloying steel in a Cl^- containing environment [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2013, 29(2): 168

[9] Kihira H, Kimura M. Advancements of weathering steel technologies in Japan [J]. Corros. Sci. Section. 2011, 67(9): 095002-1

[10] Diza I, Cano H, De la fuente D, et al. Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity [J]. Corros. Sci., 2013, 76: 348

[11] 贾书君, 刘清友, 汪兵等. 磷对低碳钢耐大气腐蚀性能的影响研



究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(3): 137

[12] Dubois F, Mendibide C, Pagnier T, et al. Raman mapping of corrosion products formed onto spring steels during salt spray experiments: A correlation between the scale composition and the corrosion resistance [J]. Corros. Sci., 2008, 50(12): 3401

[13] 马元泰, 李瑛, 王福会. 热带海洋性环境下CortenA (09CuPCrNi)耐候性研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 271

[14] Evans U R, Taylor C A J. Mechanism of atmospheric rusting [J]. Corros. Sci., 1972, 12: 227

[15] Yamashita M, Miyuki H, Maisuda Y, et al. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century [J]. Corros. Sci., 1994, 36(2): 283

[16] Suzuki I, Hashimoto Y, Mimura A, et al. Natural of atmospheric rust on iron [J]. J. Electrochem. Soc., 1980, 127(5): 2210

[17] Asami K, Kikuchi M. In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years [J]. Corros. Sci., 2003, 45(11): 2671

[18] 杨熙珍, 杨武. 金属腐蚀电化学热力学-电位-PH图及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991

[19] 郭佳, 杨善武, 尚成嘉等. 大气腐蚀在低合金钢显微组织中的发生与发展 [J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(7): 848